

未請求取下

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭60-166231

⑬Int.Cl.

C 01 G 45/10

識別記号

序内整理番号

7202-4G

⑭公開 昭和60年(1985)8月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑮発明の名称 硫酸マンガン溶液を製造する方法

⑯特 願 昭59-217219

⑰出 願 昭59(1984)10月16日

優先権主張

⑲1984年2月8日⑳米国(US)⑳577996

USP 4,489,043

㉑発明者 ポール ディー. ボウ

アメリカ合衆国 オクラホマ州 エドモンド ウィンドミル ロード 2805

㉒発明者 トマス ダブリュ. ク

アメリカ合衆国 オ克拉ホマ州 オ克拉ホマ シティ キヤメロット ブレイス 12104

㉓発明者 ウィリアム シー. ラ

アメリカ合衆国 オ克拉ホマ州 エドモンド カントリー サイド トレイル 517

㉔出願人 カーマギー ケミカル

アメリカ合衆国 オ克拉ホマ州 73125 オ克拉ホマ シティ カーマギー センター (番地無し)

㉕代理人 弁理士 門間 正一

明細書

1. 発明の名称

硫酸マンガン溶液を製造する方法

2. 特許請求の範囲

1) カリウム不純物を含むマンガン鉱を還元し、該還元鉱を水性硫酸並びに硫酸を含む使用済み水性電解質から成る群から選ばれた酸水浴液と組合せ、第2鉄イオンの存在の下に前記組合せを高温で温浸して硫酸マンガン溶液及び粒子状のカリウム-鉄塩副生成物を作る工程を含んでいて、該酸化マンガンの製造に使う為にカリウム不純物を含むマンガン鉱から低レベルのカリウム不純物を含む硫酸マンガン浴液を製造する方法に於て、前記カリウム-鉄副生成物の一部分を、前記還元鉱及び酸水浴液の新鮮な組合せと接触させて混合物を形成し、該混合物は約0.5乃至約3.5の範囲の浴液pHを持ち、前記塩副生成物及び新鮮な組合せの混合物を高温で温浸して硫酸マンガン浴液を発生すると共に、前記カリウム不純物及び第2鉄イオンの間の反応をよくすると共に、硫酸マン

ガン浴液からカリウム-鉄塩副生成物として前記カリウム不純物の除去をよくする工程から成る方法。

2) 特許請求の範囲1)に記載した方法に於て、前記混合物が約1.0乃至約3.0の範囲の浴液pHを持ち、好ましくは約2.1乃至約2.6の浴液pHを持つて居る方法。

3) 特許請求の範囲1)に記載した方法に於て、前記塩副生成物と新鮮な組合せの混合物が約4.5℃乃至9.5℃の範囲の温度で温浸される方法。

4) 特許請求の範囲1)に記載した方法に於て、前記還元鉱及び酸水浴液の新鮮な組合せと第2鉄イオンの存在の下に接触させる前記塩副生成物の一部分が、前記酸水浴液1リットルあたり少なくとも約10グラムの塩副生成物になる様にするのに十分な量である方法。

5) 特許請求の範囲4)に記載した方法に於て、前記塩副生成物の一部分が、前記酸水浴液中の前記塩副生成物の濃度が、前記酸水浴液1リットルあ

たり約10グラム乃至約80グラムの塩廻生成物になる様にするのに十分な量である方法。

6) 特許請求の範囲1)に記載した方法に於て、前記廻生成物が温浸鉱残渣と混合物になつてゐる方法。

7) 特許請求の範囲1)に記載した方法に於て、前記塩廻生成物と前記新鮮な組合せの混合物中に於ける前記第2鉄イオンとカリウム・イオンとしてのカリウム不純物とのモル比が約1:1乃至約12:1の範囲である方法。

8) 特許請求の範囲7)に記載した方法に於て、前記塩廻生成物と前記新鮮な組合せとの混合物中に於ける第2鉄イオンとカリウム・イオン不純物とのモル比が約4:1乃至約12:1、好ましくは約8:1乃至約12:1の範囲である方法。

9) 特許請求の範囲1)に記載した方法に於て、前記粒子状のカリウム・鉄塩廻生成物から前記硫酸マンガン溶液を連続的に分離し、前記塩廻生成物の一部分を温浸区域に循環させ、該塩廻生成物を前記還元鉱並びに硫酸水溶液又は硫酸を含む使

用済み水性電解質の新鮮な組合せと第2鉄イオンの存在の下に接触させる工程を含む方法。

10) 特許請求の範囲1)に記載した方法に於て、付加的な量の前記組合せと接触させるカリウム・鉄塩廻生成物の粒子が約4.0乃至約12.0平方メートルの表面積を持つてゐる方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の分野

この発明は電解2酸化マンガンの製造に使う硫酸マンガン溶液の調製の改良に関する。更に具体的に云えば、この発明は低レベルのカリウム不純物を含む硫酸マンガン溶液を調製する方法の改良に関する。

発明の背景

乾電池の減価済として使うのに適した等級の2酸化マンガンは、この2酸化物を適当な陽極に電解沈積することにより、硫酸マンガン溶液から合成法によつて製造することが出来ることがよく知られている。更に、前駆体としての硫酸マンガン溶液は、バイロルース鉱/クリプトメラン鉱形の

様な天然に発生するマンガン鉱を還元又は仮焼し、温浸又は浸出することによつて調製することが出来ることも知られている。然し、クリプトメラン鉱形のマンガン鉱を使う場合の欠点は、その中に高いレベルのカリウムが存在することである。

電解2酸化マンガンにカリウム不純物が存在すると、この2酸化マンガンが乾電池の減価剤として満足に作用する能力に悪影響がある。その結果、電解2酸化マンガンからカリウム不純物を除去する多数の溶液が提案された。その大部分は前駆体の硫酸マンガン溶液を調製する間にカリウム不純物を除去するものである。例えば、米国特許第3,667,906号には、硫酸マンガン電解質の調製に使われる天然に発生するマンガン鉱からカリウム不純物を除去する方法として、還元又は仮焼したマンガン鉱を熱水で洗練して、可溶性のカリウムを除去して、この還元又は仮焼したマンガン鉱をこの後の酸による浸出及び分離工程にかけることが記載されている。

米国特許第4,285,913号には、カリウムの

レベルを下げた電解質硫酸マンガン溶液を製造する別な方法が記載されている。この米国特許には、カリウム不純物を含む還元又は仮焼したマンガン鉱を、使用済みの電解質(即ち、硫酸及びマンガン・イオンを含む水溶液)に鉄の源を添加して可溶性第2鉄イオンを作つたりカーを用いて、浸出する方法が記載されている。浸出過程は、温浸鉱及び硫酸マンガン溶液の混合物が得られる様なpH、時間及び温度の特定の条件の下で実施され、この溶液はカリウム不純物のレベルが低下していると述べられている。混合物のpHを高くする為、並びに残りのイオンを沈殿させる為に、追加の還元又は仮焼した鉱を用いて、この混合物を処理し、その後液体と固体の分離工程を行なうと、電解2酸化マンガンの調製に適した電解質が得られる。

米国特許第4,285,913号では、記載されていないが、この米国特許では、米国特許第3,434,947号及び同第3,493,365号に記載された、イオンの沈殿が起ることから名付けられた「ジアロサイト法」を使つ様に思われる。この方法

特開昭60-166231(3)

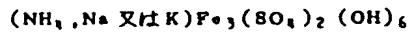
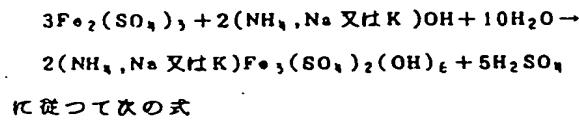
4,285,913号に記載された方法を改良するものである。

発明の要約

後で詳しく説明するが、この発明は低レベルのカリウム不純物を含む硫酸マンガン溶液を製造する方法の改良に関する。全般的に云うと、この発明の改良を利用するこ出来る方法は、カリウム不純物を含む天然に発生するマンガン鉱を還元し、酸水溶液を用いて還元鉱を浸出又は温浸し、この結果得られる硫酸マンガン溶液を分離して回収する一連の工程を特に含む連続的な方法又はバッチ方法の何れであつてもよい。具体的に云うと、この発明の改良を利用し得る方法は、カリウム不純物を含有するマンガン鉱を還元した後、この還元鉱と、水性硫酸並びに硫酸を含む使用済み水性電解槽電解質から成る群から選ばれた酸水溶液の混合物を形成して、該混合物を第2鉄イオンの存在の下に高温で温浸して硫酸マンガン溶液を作り、その場所でカリウム-鉄塩副生成物を形成するという特徴を持つ方法である。この発明の改良は、

は、電解方法によつて亜鉛並びにその他の貴重な金属を回収する為に亜鉛葉界で用いられている。

この方法では、亜鉛仮焼物の浸出によつて得られた浸出リカーカーに少量のアンモニウム、ナトリウム又はカリウム・イオンを添加し、中性化し、溶液中に存在する鉄不純物を次の反応



を持つジヤロサイトとして沈殿させる。

勿論、米国特許第4,285,913号では、目的はカリウム不純物を除去することであり、これは浸出リカーカーに鉄の源を添加することによつて達成すると思われる。

上に述べた米国特許の方法はカリウム不純物のレベルを大幅に下げるのに有効であるかも知れないが、カリウムの除去を達成し得る速度並びに範囲の観点からすると、依然として改善の余地がある。この発明は上に述べた方法、特に米国特許第

フクシマハセ

前記カリウム-鉄塩副生成物を温浸区域から単独で又は温浸鉱残渣と混合して回収し、その少なくとも一部分を温浸区域に循環させることから成る。カリウム-鉄塩副生成物を単独で又は温浸鉱残渣と混合して温浸区域に循環させて、それを鉱及び酸水溶液の新鮮な混合物と接触させることにより、前記塩副生成物（以下これを「ジヤロサイト」と呼ぶ）の形成速度を促進することが出来、この為硫酸マンガン電解槽供給溶液からカリウム不純物を除去する程度が一層大きくなる。

発明の詳しい説明

前に述べた様に、この発明は電解2酸化マンガンの製造に役立つ硫酸マンガン溶液の製造の改良に関する。この発明を用いることによつて調製された硫酸マンガン溶液は、不純物としてのカリウムのレベルが低いことを特徴とする。

具体的に云うと、この発明は、粒子状のカリウム-鉄塩副生成物、即ち、ジヤロサイト結晶、又はこの塩副生成物と温浸鉱残渣との混合物を、温浸又は浸出区域で第2鉄イオンの存在の下に、還

元マンガン鉱及び酸水溶液の新鮮な温浸混合物と接触させることを含む。この発明を実施するのに用いられる粒子状のジヤロサイト結晶（又はその混合物）は、還元マンガン鉱と、水性硫酸並びに硫酸を含む使用済み水性電解槽電解質から成る群から選ばれたものゝ様な酸水溶液との混合物の、その前の温浸又は浸出の間に、カリウム・イオンと第2鉄イオンの反応によつてその場所で調製されたものである。粒子状のジヤロサイト結晶又は前述のその混合物を温浸又は浸出区域で、還元鉱及び酸水溶液の新鮮な混合物と接触させることにより、カリウム・イオンと第2鉄イオンが反応してジヤロサイトを形成することに伴う誘導期をかなり短縮することが出来ることが判つた。この誘導期が短縮する結果、カリウム・イオンと第2鉄イオンの間の反応速度が高くなり、それに伴つて硫酸マンガン電解槽供給溶液中に残るカリウム不純物のレベルが低下する。

温浸又は浸出区域で第2鉄イオンの存在の下に、還元鉱及び酸水溶液の新鮮な混合物と接触させる

粒子状ジヤロサイト結晶又はこのジヤロサイト結晶と還元鉱残渣の混合物の量は大幅に変えることが出来る。一般的に、その量は、新鮮な温浸混合物の酸水溶液中の前記粒子状ジヤロサイト結晶の濃度が、酸水溶液1リットルあたり少なくとも約10グラムになる様にする。この量が酸水溶液1リットルあたり約10グラム乃至約80グラムのジヤロサイト結晶の範囲になる様にすることが好ましい。

この発明で用いる粒子状のジヤロサイト結晶は、この方法によつてその場所で作られ且つ約4.0乃至約12.0平方メートル/グラム範囲の表面積を持つものである。この粒子状ジヤロサイト結晶を形成するのに役立つ一組の条件が米国特許第4,276,111 → 8,5,9,1,3号に記載されている。この米国特許には、ジヤロサイト結晶の形成は、浸出容器中の還元鉱/浸出リカーカー混合物のpH及び温度の様な因子に関係すると述べられている。更に具体的に云えば、ジヤロサイト結晶を形成して沈殿させる為には、混合物のpHを1乃至約2に保つと共に温

度を60℃乃至90℃に保つことが必要であると記載されている。

前述米国特許には、カリウムを除去する程度がその反応に割当てられる時間にも関係することが記載されている。例えば、カリウム不純物を所望の程度に除去する為には、1乃至4時間の反応時間が必要であり、少なくとも3時間の反応時間が好ましいと教示されている。

一般的にこの発明の改良を用いる時、一層広い範囲の温度及びpH条件を用いることが出来ることが判つた。即ち、約45℃から温浸又は浸出区域にある浸出混合物の沸点までの範囲の温度を用いることが出来ることが観察された。然し、約45℃乃至約95℃の範囲の温度が好ましい。浸出又は温浸区域に於ける混合物のpHの値は約0.5乃至約3.5の範囲の値を用いてよい結果が得られる。これはジヤロサイト結晶の存在の下に温浸又は浸出反応を実施する場合である。然し、混合物の好ましいpHの値は約1.0乃至3.0の範囲である。

後記の例に示す様に、この発明はジヤロサイト

を形成する為の反応時間をかなり短縮することが出来る点で、米国特許第4,285,913号に記載された方法に対して予想外の利点をもたらす。例えば、ここで説明する様に、温浸又は浸出区域で還元鉱及び酸溶液の混合物にジヤロサイト結晶を添加することにより、任意の所定のレベルまでカリウム不純物の量を減少するのに必要な時間をかなり短縮出来ることが観測された。後で述べる例1から、カリウム・イオン及び第2鉄イオンを含有する酸性硫酸マンガン溶液にジヤロサイト結晶を添加することにより、溶液は2.0乃至約3.0のpHを持ち、除去されたカリウム・イオン全体の百分率は15分後には50重量%であつたが、ジヤロサイト結晶が存在しない時は、同じ期間の終りまでに全くカリウムが除去されず、試験期間(120分)の終りまでに約5.5重量%しか除去されないことが判る。

この発明の改良は、硫酸マンガン溶液の製造に用いられ、且つその特徴として、還元又は仮焼したマンガン鉱を、強い鉱物質の且、特に水性硫酸

又は硫酸を含む使用済み電解質の水溶液を用いて浸出する温浸又は浸出工程を持つ任意の方法に用いることが出来る。一般的にこういう方法は一連の工程を含んでいる。図面はこの発明の改良を用いることの出来るとの様な1つの方法を例示するフローチャートである。図面について説明すると、バイロース鉱/クリプトメラン鉱形の様なカリウムを含有するマンガン鉱を還元区域に導入し、そこで約400℃乃至約1200℃の範囲の温度に加熱する。鉱の加熱は、鉱の中の略全部のマンガン(IV)イオンをマンガン(II)イオンに還元するのに十分な期間の間続ける。

この後還元鉱を粉碎区域に移し、そこで少なくとも約80重量%が200メッシュ(合衆国規格)スクリーンを通過する様な寸法になる様な粒子に粉碎する。この粉碎は普通の任意の手段によつて行なうことが出来る。一般的にボール・ミルが最も普通に用いられる手段である。普通は粉碎作業の間、ボール・ミルに水の様な液体媒質を添加して還元鉱のスラリを作り、1つ又は更に多くの球

特開昭60-166231(5)

又は浸出容器で構成された1次浸出区域に容易に圧送出来る様にする。

1次浸出区域では、還元鉱のスラリを酸水溶液と組合せて鉱の中のマンガン(II)イオンを可溶性硫酸マンガンの形で溶解し又は浸出させる。図面に示す方法では、1次浸出区域で用いる酸水溶液は2次分離区域からの水性酸性過液である。この過液は硫酸を含んでいて、2次浸出区域に供給される使用済み電解槽電解質から取出される。然し、1次浸出区域で用いる酸水溶液が、新鮮な水性硫酸又は電解槽から1次浸出区域に直接的に圧送される使用済み電解槽電解質を含んでいてもよいことを承知されたい。

この1次浸出区域で使われるプロセスの条件は全般的に緩い。例えば、浸出混合物のpHは約4.0乃至約7.0の範囲であり、周囲温度又は約3.5℃乃至約5.5℃の範囲の温度を用いる。浸出リカーと浸出残渣で構成された浸出混合物が1次分離区域に運ばれ、そこで浸出リカーと浸出残渣を分離する。浸出リカーを例えば硫化水素で処理して重

金属不純物を除去することにより、硫化区域で純化する。重金属不純物は分離区域で戻過される。純化して戻過した浸出リカーがこの後電解槽に移送される。

残留マンガン(II)価値を含んでいる、1次分離区域に残る浸出残渣を運んで、2次浸出区域に於ける別の浸出工程にかける。この別の浸出工程は1次浸出区域で用いる条件よりもかなり厳しい条件の下に実施される。この別の浸出工程では、浸出残渣を酸水溶液と組合せて、1次温浸区域で用いる浸出混合物よりも遊離酸含有量が一層大きい浸出混合物を作る。この酸水溶液並びに第1の分離区域からの浸出残渣は、2次浸出区域に於ける浸出混合物が約1.0乃至約3.0、好ましくは約2.1乃至約2.6の溶液pHを持つ様な量で組合せる。使われる酸水溶液が例えば電解槽からの使用済み電解質であるのが便利である。この使用済み電解質は一般的に溶液1リットルあたり、約1.0乃至約5.0グラムの酸を遊離硫酸含有量として持つている。

2次浸出区域で用いる温度は1次浸出区域で用いる温度より高く、約4.5℃から溶液の沸点までの範囲にすることが出来る。然し、約4.5℃乃至約9.5℃の範囲の温度を用いるのが普通である。

2次浸出工程が完了したら、硫酸マンガン、硫酸等を含む浸出リカーと、粒子状の副生成物であるジャロサイト及び温浸鉱残渣の混合物からなる浸出残渣とで構成された浸出混合物を2次分離区域で分離する。浸出リカー又は戻過液は1次浸出区域に戻し、そこで追加の還元鉱と組合せてこの方法を繰返すと共に、反応しなかつた第2鉄イオンを溶液から沈殿させる。普通の方法では、ジャロサイト結晶と温浸鉱残渣の混合物で構成された浸出残渣は中性化して、この点で隔離するのが普通である。然し、この発明を実施する時の1実施例では、この結果2次分離区域で浸出混合物から分離された浸出残渣の少なくとも一部分を取出して、2次浸出区域に戻し又は循環させる。図面にこのことが示されている。浸出残渣の少なくとも一部分を2次浸出区域に戻し又は循環させること

により、容器で行なわれるジャロサイトの形成並びにカリウム不純物の除去の速度を高めるのに必要なジャロサイト結晶が得られる。浸出残渣の形で、2次浸出区域に戻されるジャロサイト結晶の量は、2次浸出区域に於ける酸水溶液中のこの結晶の濃度が、酸水溶液1リットルあたり少なくとも約1.0グラム、好ましくはこの溶液1リットルあたり約1.0グラム乃至約8.0グラムの範囲の濃度が得られる量にする。

2次浸出区域でジャロサイト結晶を形成するのに用いられる第2鉄イオンの源は、還元又は仮焼鉱自体であつてもよいし、或いは外部の源から取出した第2鉄イオンであつてもよい。外部の源は2次浸出区域にある浸出混合物に添加することが好ましい。第2鉄イオンの外部の源の典型的な例としては、酸に溶解して空気、 H_2O_2 、 MnO_2 、 $NaClO_3$ 等で酸化された金属性鉄及びフェロマンガンと、第1鉄及び第2鉄の硫酸塩、硝酸塩、塩化物等の様な種々の鉄塩とがある。第2鉄イオンの外部の源を使うことは、使うマンガン鉱がカリ

特開昭60-166231(8)

ウム不純物を所望のレベルまで下げる為の十分な量の第2鉄イオンを含んでいない場合にだけ、必要である。

一般的に2次浸出区域にある浸出混合物中に存在する第2鉄イオンの量は、 Fe^{+3} と K^{+1} のモル比を少なくとも1:1にするのに十分な量である。然し、普通は約4:1以上のモル比で最も良い結果が得られる。約8:1乃至約12:1の範囲の比が好ましい。

下記の例はこの発明の用例を示すものであるが、この発明の範囲を制約するつもりはない。

例1-6

浸出リカーカリウム不純物を除去するのをよくする為に、ジャロサイト結晶を使う効果を実証する為に、一連の実験を行なつた。各々の実験で、使つた浸出リカーは、2.6のpHを持ち、マンガン(II)イオンとしてのマンガンを1リットルあたり36グラム並びにカリウム・イオンを1リットルあたり180ミリグラム含んでいる硫酸水溶液であつた。

加熱及び攪拌手段を備えた6個の500mlの丸底フラスコの各々に、前述の浸出リカーを300ml加えた。この後、各々のフラスコに成る量の硫酸第2鉄及びジャロサイト $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 結晶を添加し、この結果得られる混合物を2時間の期間にわたつて連続的に攪拌しながら加熱した。この期間中、反応する混合物の等分割サンプルを15分毎に取出し、カリウムの濃度を分析した。表Iはこの一連の実験で使われた温度、第2鉄イオン濃度及びジャロサイト結晶の量に関するデータを掲げている。

表 I

実験番号	1	2	3	4	5	6
温 度 (°C)	95	95	50	50	50	70
ジャロサイト濃度 (g/L)	0	13	13	80	13	13
Fe^{+3} 濃度 (g/L)	1.6	1.6	1.6	1.6	0.5	1.6
時 間 (時間)						
	カリウム・イオン濃度 (mg/L)					
0.00	180	180	180	180	180	180
0.25	180	90	120	71	160	110
0.50	180	36	83	28	150	64
0.75	170	23	57	3.5	138	38
1.00	170	16	42	0.4	130	27
1.50	165	10	26	0.3	110	16
2.00	170	4	17	0.3	100	10

上に挙げた一連の実験から、浸出リカーカリウム不純物を除去する為にジャロサイト結晶を使う有利な効果が容易に判る。例えば、ジャロサイト結晶を用いなかつた実験No. 1では、2時間の加熱及び攪拌の後、1.0 mg/Lのカリウム・イオン(カリウム・イオン濃度の減少分5.5%になる)しか除去されなかつた。他方、浸出リカーカリウム不純物を除去する為にジャロサイト結晶を添加した実験(No. 2乃至No. 6)では、同じ期間の終りまでに、8.0 mg/L乃至17.9.7 mg/L(除去分は4.4%乃至9.9%以上になる)の範囲でカリウム・イオンが減少した。

この発明を現在好ましいと考えられるものについて説明したが、この発明の範囲内で、この方法に稍々の変更を加えることが出来るることは云うまでもない。

4. 図面の簡単な説明

図面はこの発明を用いた硫酸マンガン溶液を調製する典型的な方法を示すフローチャートである。

